

В.В. Коровушкин, А.В. Смагина, Г.С. Подгородецкий

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для разработки эффективного метода промышленного получения металлов из окисленных железных руд необходимо знание физико-химических и кинетических характеристик процессов их восстановления.

Восстановление металла представляет собой сложный процесс, скорость которого зависит от температуры, давления, состава и расхода газа восстановителя, а также физической структуры и минерального состава рудного материала. В общем случае реакция восстановления имеет вид



где Me – металл; B – восстановитель.

В качестве восстановителей применяют вещества, обладающие в данных условиях большим химическим сродством к кислороду, чем восстанавливаемый элемент. В доменном производстве восстановителями могут быть углерод, оксид углерода, водород и природный газ [1 – 3].

Поведение железорудного сырья в доменном процессе во многом определяет такой показатель, как восстановимость. Согласно работе [4], восстановимость – это величина, характеризующая способность сырых или переработанных железных руд отдавать при помощи восстановителя кислород, соединенный с железом, с одновременным присоединением электронов ионами железа. Восстановимость железорудных материалов является важной металлургической характеристикой, определяющей ход доменной плавки. Чем лучше показатель восстановимости, тем меньший расход дорогостоящего топлива требуется на производство чугуна. Численным показателем восстановимости является степень восстановления. Степень восстановления железа определяется согласно [5] как

$$(\Delta O / O_{\text{общ}}) 100 \%. \quad (2)$$

Существуют различные способы определения восстановимости и методики расчета степени восстановления, которые подробно описаны в работах [1 – 6]. Наибольшее распространение при изучении восстановительных процессов получили статический и динамический методы с участием газовой фазы.

Суть статического метода, согласно работе [3], заключается в анализе проб газа-восстановителя через определенные промежутки времени с выдерживанием исходных количеств вещества и газовой фазы при заданных давлении и температуре. В отличие от статического метода, где сама газовая атмосфера и ее обновление у поверхности твердого тела путем диффузионного переноса происходит медленно, в динамическом методе над поверхностью вещества создается поток газа с такой скоростью, чтобы за время прохождения над твердой фазой успевало наступить состояние равновесия. При этом регистрируют изменение давления газовой атмосферы, ее состав, массу и состав твердых фаз. Разновидностями статического и динамического методов изучения процесса восстановления железорудного сырья являются циркуляционный, гравиметрический, термогравиметрический и метод регистрации фазового состава, отличающиеся аппаратным оснащением и выявлением изменений газовой атмосферы, массы исследуемого образца или фазового состава образца.

В динамическом методе степень восстановления определяют по сумме скоростей образования CO и CO_2 . При этом анализ газовой фазы определяется с помощью как химических методов анализа газовой фазы, так и хроматографией.

В гравиметрическом и термогравиметрическом методах степень восстановления определяют по потере массы образца. Параллельно может проводиться непрерывный анализ газа. Данные методы регистрации изменения газовой фазы и массы образца не позволяют непосредственно судить о фазовом составе продуктов. Недостатки данных способов заключаются в том, что потеря общей массы может происходить не только из-за потери кислорода, но и из-за удаления некоторых летучих, например, серы при примесях в рудах сульфидов, CO_2 в случае примеси карбонатов, а в потере определяемой массы может входить и кислород силикатов при их разложении и кислород других оксидов, например марганца. Это отразится также и на составе газовой атмосферы. Все эти факторы будут вносить существенную ошибку в определение степени восстановления железа.

В методиках [4, 6] расчет степени восстановления железа ведется только на основе изменения его валентности. Однако железо может восстанавливаться не только до металлического, но и частично до Fe^{2+} , что затрудняет расчет показателей восстановимости.

В существующих методах регистрации изменения фазового состава используются способы оценки изменения состава, количества и структуры образующихся и изменяющихся фаз с применением данных о магнитной проницаемости, рентгеновской спектроскопии, где физические изменения, происходящие в образце, например рост кристаллов восстановленного железа, отражаются на рентгенограммах [3]. Обработка результатов и определение восстановимости с помощью данных методов являются достаточно сложными.

Для упрощения расчета показателя степени восстановления в настоящей работе предложен метод регистрации изменения фазового состава железорудного сырья до и после процесса восстановления с помощью мессбауэровской спектроскопии. При этом используются данные по распределению железа в присутствующих фазах [7] и определяются потери кислорода в относительных процентах путем сопоставления его содержания в исходном и восстановленном образцах. Расчет степени восстановления при этом является довольно простым и не требует химического анализа образцов и определения потери массы весовым способом.

Степень восстановления, используя результаты мессбауэровской спектроскопии, предлагается рассчитывать согласно приведенной ниже методике.

Коэффициент пересчета кислорода в оксидах по железу (K) определяется как

$$K = (nA_{\text{O}})/(mA_{\text{Fe}}), \quad (3)$$

где n – число атомов кислорода в молекулярной формуле оксида железа; m – число атомов железа в молекулярной формуле оксида железа; A_{O} – атомная масса кислорода, равная 16,00; A_{Fe} – атомная масса железа, равная 55,85.

Используя коэффициент пересчета (K) и полученные в результате мессбауэровской спектроскопии относительные проценты железа фаз, определяется содержание кислорода фазы в относительных процентах:

$$\text{O}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = K \cdot \text{Fe}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}. \quad (4)$$

Аналогично определяется содержание кислорода фаз Fe_3O_4 , FeO и т.д.

Общее содержание кислорода ($\text{O}_{\text{общ}}$) в относительных процентах для исходного и восстановленного образцов находится как сумма

$$\text{O}_{\text{общ}} = \text{O}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \text{O}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \text{O}_{\text{FeO}} + \dots \quad (5)$$

Степень восстановления (R) в процентах вычисляют по формуле

$$R = \left[\frac{\text{O}_{\text{исх}}^{\text{общ}} - \text{O}_{\text{восст}}^{\text{общ}}}{\text{O}_{\text{исх}}^{\text{общ}}} \right] 100 \%. \quad (6)$$

Степень металлизации образца определяется также по относительным содержаниям железа из мессбауэровских спектров:

$$(\text{Fe}_{\text{мет}}/\text{Fe}_{\text{общ}}) 100 \%. \quad (7)$$

В качестве примера для определения степени восстановления в настоящей работе были использованы окатыши Качканарского ГОКа диаметром 13,5 мм. Процесс восстановления проводили с использованием водорода в качестве газа-восстановителя на установке непрерывного взвешивания. В качестве инертного газа использовался азот. Образец выдерживали в печи при температуре 800 °С. Длительность всего эксперимента составила 40 мин. Извлекаемый из печи образец имел температуру 600 – 700 °С.

Окатыши до и после восстановления исследовали с помощью мессбауэровской спектроскопии на установке Ms-1104 Em при комнатной температуре. В качестве источника γ -излучения использовался изотоп Co^{57} . Образцы массой 100 мг измельчались до 0,06 – 0,07 мм. Калибровка мессбауэровских спектров проводилась по предварительно снятому спектру стандартного образца α -Fe.

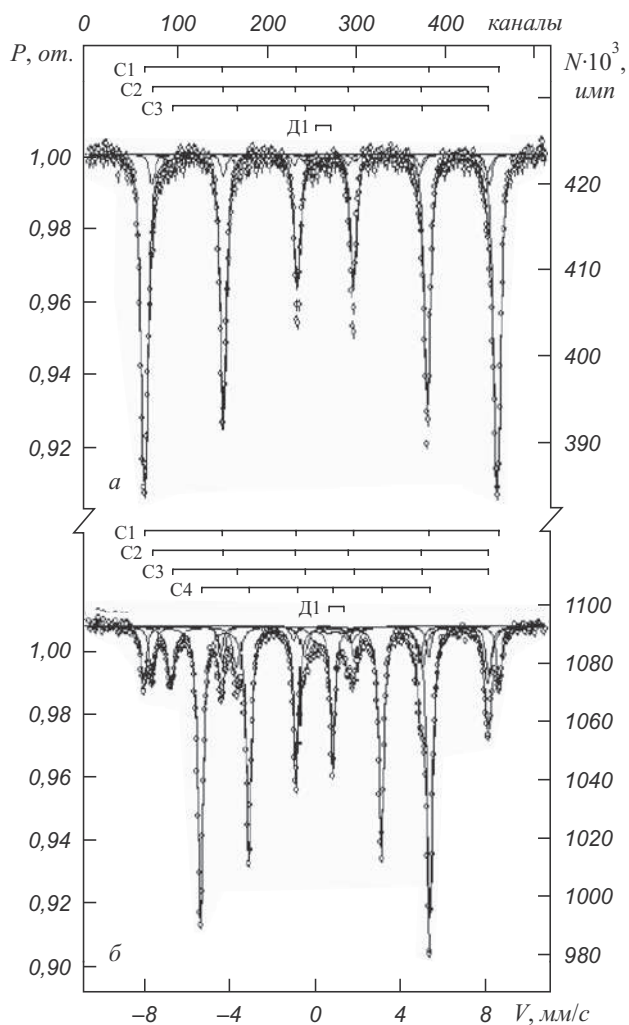
Полученные в результате проведенного эксперимента спектры исследуемых окатышей до и после восстановления приведены на рисунке.

Обработка мессбауэровских спектров исследуемого образца и разложение спектров на компоненты в зависимости от числа предполагаемых фаз производилась с использованием программы «Univem MS». По мессбауэровским параметрам была произведена диагностика фаз. Секстет C1 на рисунке *a* по своим параметрам соответствует ионам Fe^{3+} гематита, секстет C2 соответствует ионам Fe^{3+} тетраэдрической позиции магнетита, а секстет C3 – ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} октаэдрической позиции магнетита. Дублет D1 обусловлен тонкодисперсными (суперпарамагнитными) оксидами железа Fe^{3+} . На рисунке *b* секстеты C1, C2 и C3 интерпретируются аналогично таковым в спектре рисунка *a*. Секстет C4 соответствует металлическому железу, а дублет D1 – вюстити.

По полученным спектрам также было определено распределение железа между фазами и рассчитаны относительные содержания кислорода, связанного с железом. Полученные результаты приведены в таблице.

Степень восстановления для данного примера составляет 63,1 %, а степень металлизации – 59,5 %.

Данная методика расчета может применяться к любым видам железосодержащего сырья, таким как агломерат, окатыши, брикеты и другие и не противоречит



Мессбауэровские спектры окатышей Качканарского ГОКа:
а – исходный окатыш; б – восстановленный окатыш

системе расчета, приведенной работах [4, 6]. Особенностью данного способа является возможность в случае присутствия силикатов в образце определять как степень восстановления железа общего, так и отдельно железорудной составляющей с одновременным опреде-

Результаты мессбауэровской спектроскопии исходного и восстановленного окатышей и относительное содержание в них кислорода фазы

Установ- ленные в окатышах фазы	Коэф- фициент пересчета кислорода в оксидах по Fe (K)	Исходный окатыш		Восстановлен- ный окатыш	
		отн. % Fe- фазы	отн. % О- фазы	отн. % Fe- фазы	отн. % О- фазы
Fe_2O_3	0,430	91,7	39,4	9,5	4,1
Fe_3O_4	0,382	8,3	3,1	28,8	11,0
FeO	0,286	–	–	2,8	0,6
$\text{Fe}_{\text{мет}}$	–	–	–	59,5	–
Σ	–	100,0	42,5	100,0	15,7

ление степени металлизации продуктов восстановления. Определение степени восстановления по данным мессбауэровской спектроскопии обладает наглядностью результата и простотой расчета.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Metallurgia чугуна. Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвистнев и др./ Под ред. Ю.С. Юсфина – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774 с.
2. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Metallurgia железа. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
3. Линчевский Б.В. Техника металлургического эксперимента. – М.: Metallurgia, 1992. – 240 с.
4. ГОСТ 28657-90. Руды железные. Метод определения восстановимости. – М.: Издательство стандартов, 1990.
5. Вегман Е.Ф., Литвиненко Ю.А., Пыриков А.Н. Подготовка руд к плавке. Лабораторный практикум. – М.: МИСиС, 1983. – 75 с.
6. ГОСТ 28658-90. Руды железные. Метод определения относительной восстановимости. – М.: Издательство стандартов, 1990.
7. Коровушкин В.В. ЯГР-спектроскопия в практике геолого-минералогических работ. – М.: АО «Геоинформмарк», 1993. – 39 с.

© 2012 г. В.В. Коровушкин, А.В. Смагина,
Г.С. Подгородецкий
Поступила 23 ноября 2011 г.

УДК 669+519.2

В.П. Малышев¹, С.Ш. Кажикенова²

¹Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева

²Карагандинский государственный университет

СИНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОВЕРШЕНСТВО ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ ПУТЕМ РАФИНИРОВАНИЯ ЧУГУНА

Классическая идеология рационального использования сырья, сформулированная академиками Ферсманом А.Б., Вернадским В.И., Бардиным И.П., заключающаяся в реализации принципа процесс для сырья (а не

превалирующий долгое время в металлургии сырье к процессам) предопределяет создание не единой, а нескольких технологий переработки природного и техногенного сырья. Для оценки конкурентной способности